

PARTIAL ENGLISH TRANSLATION OF REFERENCE (5)

Application Number: 507633/1991
Application Date: March 29, 1991
(International Filing Date)

Opening Number: 505846/1993
Opening Date: August 26, 1993

International Application No.: PCT/US91/02216
International Publication No.: WO91/15530
International Publication Date: October 17, 1991

Convention Priority(ies): US Pat. Appln. No. 502980
(Dated March 30, 1990)

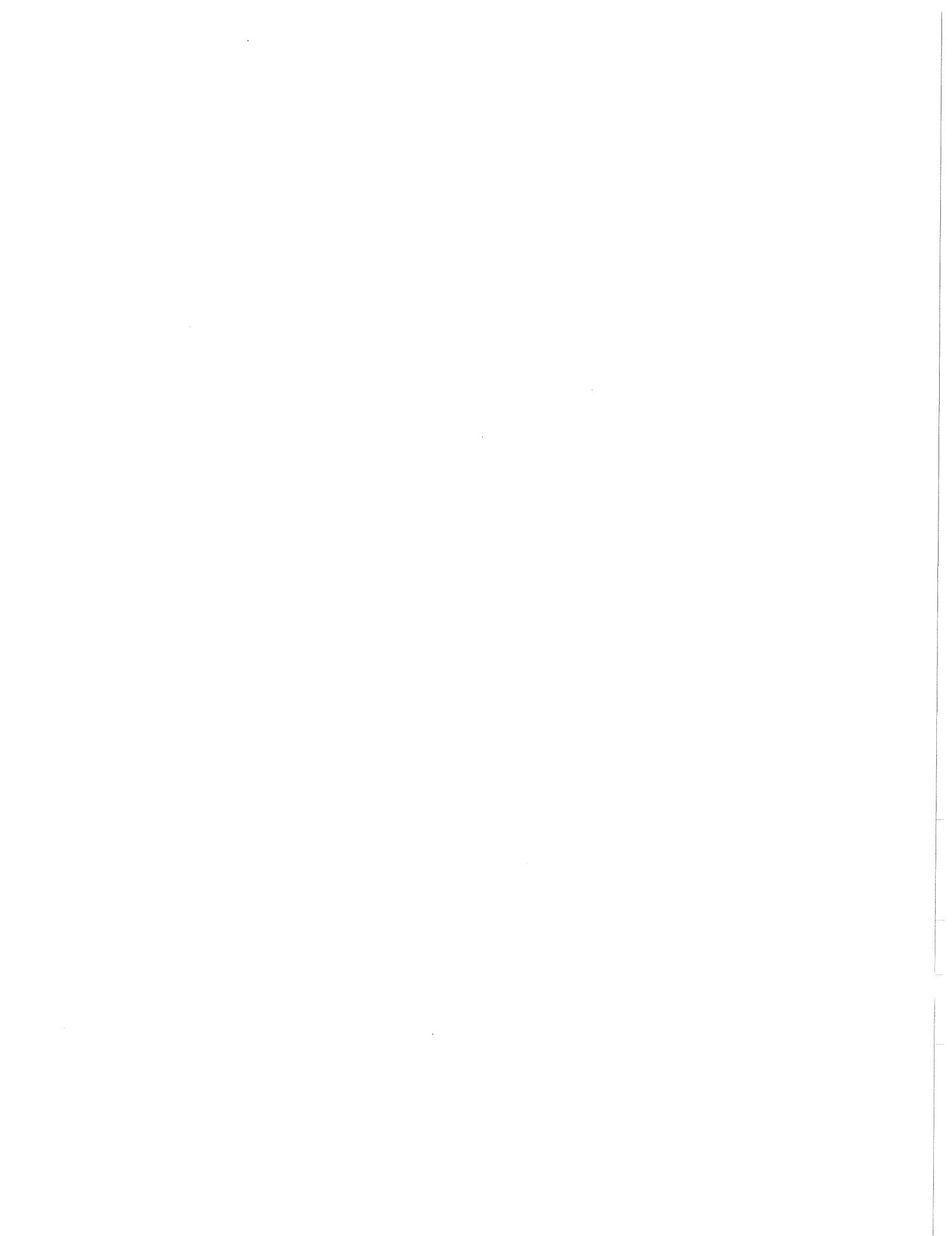
Applicant(s): H B FULLER LICENSING & FINANCING
INCORPORATED

Inventor(s): ANDERSON, Gregory J. et al.

International Classification: C08G 18/42
C09J 175/06

Title of Invention: "Hot melt moisture-cure polyurethane
adhesive"

Number of Claim(s): 50



⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑪ 特許出願公表
⑫ 公表特許公報 (A)

平5-505846

⑬ Int. Cl.⁵ 識別記号 廷内整理番号 署査請求 未請求
C 08 G 18/42 NEG 8620-4J 予備査請求 有 部門(区分) 3 (3)
C 09 J 175/06 JFB 8620-4J

(全 14 頁)

⑬ 発明の名称 ホットメルト湿分一硬化ポリウレタン接着剤

⑭ 特 願 平3-507633

⑮ ⑯ 出 願 平3(1991)3月29日

⑭ 翻訳文提出日 平4(1992)9月16日

⑮ 国際出願 PCT/US91/02216

⑯ 國際公開番号 WO91/15530

⑰ 國際公開日 平3(1991)10月17日

優先権主張 ⑬ 1990年3月30日 ⑭ 米国(US) ⑮ 502,980

⑭ 発明者 アンダーソン, グレゴリー ジ
エイ。 アメリカ合衆国, ミネソタ 55444, ブルツクリン パーク, ト
マス アベニュー ノース 8217

⑭ 出願人 エイチ. ビー. ヒュラー ライ
センシング アンド ファイナ
ンシング インコーポレイティ
ド アメリカ合衆国, デラウェア 19890, ウィルミントン, スイート
780, ノース マーケット ストリート 1100

⑭ 代理人 弁理士 青木 朗 外3名

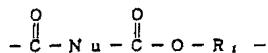
⑭ 指定国 A T(広域特許), B E(広域特許), C A, C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特
許), F R(広域特許), G B(広域特許), G R(広域特許), I T(広域特許), J P, L U(広域特許), N L(広域
特許), S E(広域特許)

最終頁に続く

請求の範囲

1. 始めに高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着剤結合に湿分硬化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物であって：

(a) 下記式：



〔式中、N u は主に環状核であり、そして R₁ は C₂₋₆ アルキレン又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいづれかからランダムに選択される〕を有するポリマーを含んで成るポリエステルポリエーテルコポリマー約5～8.0重量%；及び

(b) (i) ポリオール；及び

(ii) 約2又はそれ以上のイソシアネート官能価を有する多官能価イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートブレポリマー約2.0～9.5重量%を含んで成る組成物。

2. N u が環状二酸に由来する請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 前記環状二酸が芳香族二酸である請求の範囲第2項記載の組成物。

4. 前記芳香族二酸がテレフタル酸又はイソフタル酸又はその混合物を含んで成る請求の範囲第3項記載の組成物。

5. 前記長鎖のサブユニットがポリエーテルグリコール成分を含んで成る請求の範囲第1項記載の組成物。

6. 前記ポリエーテルグリコール成分がポリテトラメチレンエーテルグリコール成分を含んで成る請求の範囲第5項記載の組成物。

7. 前記ポリオールが、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアルキレンポリオール又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第1項記載の組成物。

8. 前記ポリオールがポリエーテルポリオールを含んで成る請求の範囲第7項記載の組成物。

9. 前記ポリエーテルグリコールがポリテトラメチレンエーテルグリコールを含んで成る請求の範囲第8項記載の組成物。

10. 前記イソシアネートが、ジフェニルメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第1項記載の組成物。

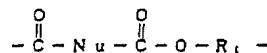
11. 前記イソシアネートがジフェニルメチレンジイソシアネートを含んで成る請求の範囲第10項記載の組成物。

12. シラン化合物約0.5～2重量%をさらに含んで成る請求の範囲第1項記載の組成物。

13. 前記シラン化合物がヨーメチルアミノプロピルトリメトキシシランを含んで成る請求の範囲第12項記載の組成物。

14. 始めに高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着剤結合に湿分硬化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物であって：

(a) 下記式：



〔式中、N u は主に環状核であり、そして R₁ は C₂₋₆ アルキレン又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテ

特表平5-505846 (2)

ルサブユニットのいづれかからランダムに選択される)を有するポリマーを含んで成るポリエステルポリエーテルコポリマー約5～6.5重量%；

(b)(1) ポリオール；及び

(ii) 約2又はそれ以上のイソシアネート官能価を有する多官能価イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートブレボリマー約2.5～8.5重量%；及び

(c) 粘着付与剤約1.0～6.0重量%を含んで成る組成物。

15. Nuが環状二酸に由来する請求の範囲第14項記載の組成物。

16. 前記環状二酸が芳香族二酸である請求の範囲第15項記載の組成物。

17. 前記芳香族二酸がテレフタル酸又はイソフタル酸又はその混合物を含んで成る請求の範囲第16項記載の組成物。

18. 前記長鎖のサブユニットがポリエーテルグリコール成分を含んで成る請求の範囲第14項記載の組成物。

19. 前記ポリエーテルグリコール成分がポリテトラメチレンエーテルグリコール成分を含んで成る請求の範囲第18項記載の組成物。

20. 前記ポリオールが、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアルキレンポリオール又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第14項記載の組成物。

21. 前記ポリオールがポリエーテルポリオールを含んで成る請求の範囲第20項記載の組成物。

22. 前記ポリエーテルグリコールがポリテトラメチレンエーテルグリコールを含んで成る請求の範囲第21項記載の組成物。

23. 前記イソシアネートが、ジフェニルメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシア

ネート又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第14項記載の組成物。

24. 前記イソシアネートがジフェニルメチレンジイソシアネートを含んで成る請求の範囲第23項記載の組成物。

25. 前記粘着付与剤がロジンエステル、芳香族樹脂又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第14項記載の組成物。

26. 前記粘着付与剤が芳香族樹脂を含んで成る請求の範囲第25項記載の組成物。

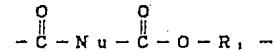
27. 前記芳香族樹脂がアルファメチルスチレン、スチレンモノマー、クモロン、インデンビニルトルエン又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第26項記載の組成物。

28. シラン化合物約0.5～2重量%をさらに含んで成る請求の範囲第14項記載の組成物。

29. 前記シラン化合物がヨーメチルアミノプロピルトリメトキシランを含んで成る請求の範囲第28項記載の組成物。

30. 始めに高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着剤結合に満分硬化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物であって：

(a) 下記式：



〔式中、Nuは主に環状核であり、そしてR₁はC₂₋₆アルキレン又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいづれかからランダムに選択される〕を有するポリマーを含んで成るポリエステルポリエーテルコポリマー約5～6.0重量%；及び

(b)(1) ポリオール；及び

(ii) 約2又はそれ以上のイソシアネート官能価を有する多官能価イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートブレボリマー約2.5～8.5重量%；及び

(c) 相溶性ビニルポリマー約5～3.0重量%；及び

(d) 粘着付与剤約1.0～6.0重量%を含んで成る組成物。

31. Nuが環状二酸に由来する請求の範囲第30項記載の組成物。

32. 前記環状二酸が芳香族二酸である請求の範囲第31項記載の組成物。

33. 前記芳香族二酸がテレフタル酸又はイソフタル酸又はその混合物を含んで成る請求の範囲第32項記載の組成物。

34. 前記長鎖のサブユニットがポリエーテルグリコール成分を含んで成る請求の範囲第30項記載の組成物。

35. 前記ポリエーテルグリコール成分がポリテトラメチレンエーテルグリコール成分を含んで成る請求の範囲第34項記載の組成物。

36. 前記ポリオールが、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアルキレンポリオール又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第30項記載の組成物。

37. 前記ポリオールがポリエーテルポリオールを含んで成る請求の範囲第36項記載の組成物。

38. 前記ポリエーテルグリコールがポリテトラメチレンエーテルグリコールを含んで成る請求の範囲第37項記載の組成物。

39. 前記イソシアネートが、ジフェニルメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第30項記載の組成物。

40. 前記イソシアネートがジフェニルメチレンジイソシアネートを含んで成る請求の範囲第39項記載の組成物。

41. 前記粘着付与剤がロジンエステル、芳香族樹脂又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第30項記載の組成物。

42. 前記粘着付与剤が芳香族樹脂を含んで成る請求の範囲第41項記載の組成物。

43. 前記芳香族樹脂がアルファメチルスチレン、スチレンモノマー、クモロン、インデンビニルトルエンまたはそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第42項記載の組成物。

44. 前記相溶性ビニルポリマーが、高ビニルアセテート含有率のエチレンビニルアセテートコポリマー、エチレンアクリル酸樹脂又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第30項記載の組成物。

45. 前記エチレンビニルアセテートコポリマーがビニルアセテート約4.0～6.0重量%を含んで成る請求の範囲第44項記載の組成物。

46. シラン化合物約0.5～2重量%をさらに含んで成る請求の範囲第30項記載の組成物。

47. 前記シラン化合物がヨーメチルアミノプロピルトリメトキシランを含んで成る請求の範囲第46項記載の組成物。

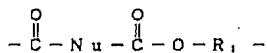
48. (a) フレーム；

(b) 意；及び

(c) 始めに高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして前記意の片面の少なくとも一部上に配置される接着剤結合に満分硬化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物を含んで成る自動車であって；前記組成物が：

特表平5-505846 (3)

(1) 下記式：



〔式中、 $\text{N}(\text{u})$ は主に環状核であり、そして R_1 は $\text{C}_2\text{-6}$ アルキレン又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいづれかからランダムに選択される〕を有するポリマーを含んで成るポリエステルポリエーテルコポリマー約 5～80 重量%；及び

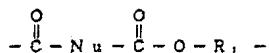
(ii) (a) ポリオール；及び

(b) 約 2 又はそれ以上のイソシアネート官能基を有する多官能基イソシアネート反応生成物を含んで成るポリイソシアネートブレポリマー約 20～95 重量%を含んで成り、ここで前記窓上に配置された接着剤が、生結合が形成されるような態様で接触せしめられ、次に接着剤結合が水蒸気に曝露され、それによって、接着剤内の架橋反応を引き起こし、それによって温分硬化された接着剤結合を形成することを特徴とする自動車。

49. 前記ポリイソシアネートブレポリマーが、シラン化合物約 0.5～2 重量%をさらに含んで成る請求の範囲第48項記載の自動車。

50. 始めに高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着結合に温分硬化化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物であつて：

(a) 下記式：



〔式中、 $\text{N}(\text{u})$ はイソフタル酸及びテレフタル酸の混合物に由来し、

明細書

ホットメルト温分一硬化ポリウレタン接着剤

発明の分野

本発明は、ウレタンブレポリマー及びセグメント化された熱可塑性エラストマーを含んで成る押出可能な温分一硬化ホットメルトウレタン接着剤及びそれらの製造方法に関する。

関連文献

ホットメルト接着剤及び温分一硬化ウレタン接着剤は、良く知られている一般的な接着剤の種類である。ホットメルト接着剤は一般的に、もう 1 つの加工物を固定することが所望される加工物上に高温で接着剤組成物を押出すことによって便利に適用され得る熱可塑性材料を含んで成る。接着剤結合は、その組成物が冷たくなるにつれて粘着性を高める。ホットメルト接着剤は一般的に生強度、すなわち結合の完全な固化前の開始強度を有し、そしてそれらは、接着剤の固化又は硬化工程の間、排気されるべき溶媒を取り扱うのに容易であり、そしてそれを含まない追加の利点を有する。しかしながら、ホットメルト接着剤は、結合ラインを形成するのに冷却した後、熱可塑性組成物は温性であり、換算すれば、結合マスガ、加工物の温度及び接着剤層が上昇するにつれて結合強度を失う欠点を有する。さらに、ホットメルト接着剤は、炭化水素溶媒及びいくつかの有機組成物の存在下で物理的に不安定になる傾向がある。

対照的に、多くの硬化性ウレタン接着剤はほとんど生強度を有さない。従って、硬化性ウレタン接着剤の適用の後、結合されべき構造は、ウレタンが強く、彈性的な高く架橋された接着剤層に硬化で

きして R_1 は $\text{C}_2\text{-6}$ アルキレン又はポリエーテルサブユニットのいづれかからランダムに選択される)を有するポリマーを含んで成るポリエスチルポリエーテルコポリマー約 5～15 重量%；

(b) (i) ポリエトラメチレンエーテルグリコール及び

(ii) ジフェニルメチレンジイソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートブレポリマー約 30～50 重量%；

(c) 約 40～60 重量%のビニルアセテートを含んで成るエチレンビニルアセテートコポリマー約 5～15 重量%；及び

(d) アルファメチルスチレン粘着付与樹脂約 30～50 重量%を含んで成る組成物。

きるまで、外部的に支持されるべきである。さらに、硬化の間、蒸発される必要がある溶媒が、これらの接着剤に使用される。しかしながら、いったん硬化した後、それらのウレタン接着剤は、高い引張強さを有し、そしてほとんど又はまったく温性を有さない。それらはまた、硬化の後、多くの溶媒に対して良好な耐性を提供する。

明らかに、硬化及びホットメルト性質の両者を示す单一の接着剤組成物が所望する目的である。なぜならば得られる接着剤は、現論的に、すばやく、高い強度の生結合及び強く、架橋された硬化接着剤結合を有するからである。

1 つの提案された接着剤は、特定の高粘度反応性ウレタンブレポリマー、特定のエチレン-酢酸ビニル熱可塑性ポリマー及びフェノール又はアビエチレン酸タイプの粘着付与樹脂を含んで成る反応性で、高粘度のホットメルト接着剤組成物を示すアメリカ特許第 3,931,077 号 (Uchigaki など) に存在する。Uchigaki は、良好な最終接着剤強度を有する接着剤を得るために 70～90 重量%のエチレンを含むエチレン-酢酸ビニル熱可塑性コポリマーの使用を提案する。

もう 1 つのタイプのホットメルト接着剤は、イソシアネートブレポリマー、熱可塑性ポリウレタン又はポリエスチル、及びケトン樹脂、アセトフェノン複合樹脂の水素化生成物及びそれらの混合物から成る群から選択された合成樹脂の組合せを教授するアメリカ特許第 4,585,919 号 (Reichle など) に開示される。

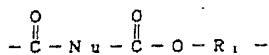
アメリカ特許第 4,775,719 号 (Marchevka など) は、55 重量%又はそれ以下のエチレン含有率を有するエチレン-ビニルモノマー、ポリイソシアネートブレポリマー及び芳香族粘着付与樹脂を含んで成る、Uchigaki のよりも低い粘度を有する、熱的に安定したホットメルト温分一硬化ポリウレタン接着剤を開示する。

特表平5-505846 (4)

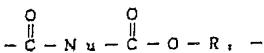
アメリカ特許第4,808,255号 (Marhevkaなど) は、熱可塑性ポリマー、相溶性硬化ウレタンポリアルキレンポリオールプレポリマー及び粘着付与剤を含んで成る、熱的に安定した湿分一硬化ウレタンホットメルト接着剤を開示し、そしてアメリカ特許第4,820,368号 (Marhevkaなど) は、熱可塑性ポリマー、相溶性硬化ウレタンポリエステルポリオールプレポリマー及び粘着付与剤を含んで成る、熱的に安定した湿分一硬化ウレタンホットメルト接着剤を開示する。これらの接着剤は、硬化に基づいて、硬い結合を形成する。

発明の要約

本発明は、初期に高い生強度のホットメルト結合を形成するため押出され得、そして接着剤結合に湿分一硬化することができる、熱安定性の改良されたウレタンホットメルト接着剤組成物に関する。この接着剤組成物は、ポリオール及び約2又はそれ以上のイソシアネート官能価を有する多官能価イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー約20～95重量%及び下記式：



〔式中、Nuは主に環状核であり、そしてR₁はC₂₋₆アルキレン又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいづれかからランダムに選択される〕を有するポリマーを含んで成るポリエステルポリエーテルコポリマー約5～80重量%を含んで成る。本発明はまた、この新規のウレタンホットメルト接着剤組成物の製造方法及びその使用に関する。本明細書



〔式中、Nuは主に環状核であり、そしてR₁はC₂₋₆アルキレン又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいづれかからランダムに選択される〕を有するポリマーを含んで成る。その後は好ましくは、芳香族又は脂肪族であり得るジカルボン酸に由来する。本明細書で使用される場合、用語“ジカルボン酸”及び“二酸”とは、ジカルボン酸、二酸及びこれらの同等物を包含することを意味する。芳香族核は、芳香族ジカルボン酸に由来する。典型的な芳香族ジカルボン酸は、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ベンゼン核を有する置換ジカルボキシ化合物、たとえばビス(p-カルボキシフェニル)メタン、p-オキシ(p-カルボキシフェニル)安息香酸、エテレンービス(p-オキシ安息香酸)、エチレンービス(p-安息香酸)、テトラメチレンービス(p-オキシ安息香酸)、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、フェナントレンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、4,4'-スルホニル二安息香酸、インデンジカルボン酸、及び同様のもの、並びにこれらの置換誘導体、たとえばC₁₋₆アルキル、ハロ、アルコキシ又はアリール誘導体を包含する。ヒドロキシ酸、たとえばp-(β-ヒドロキシエトキシ)安息香酸がまた、芳香族ジカルボン酸がまた存在する場合、使用され得る。

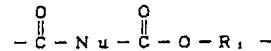
好ましくは、前記核の前駆体は、ジカルボン酸のメチルエステルである。より好ましくは、その核は、ジメチルイソフタレート、ジメチルテレフタレート、ジメチルミクロヘキサンジカルボキシレート又はこれらの混合物に由来する。最っとも好ましくは、核は、ジ

で使用される場合、用語“接着剤とは、接着剤及びシーラント組成物の两者を包含することを意味する。

上記ポリエステルポリエーテルコポリマーを導入することによって、得られる湿分一硬化ホットメルトは、増粘接着剤フィルムを可能にする高い透湿度 (M V T R) を達成し、卓越した生強度を示し、極性支持体に十分に付着し、柔軟な硬化結合をもたらし、そして感圧性接着剤として作用するように、硬化の前、残留粘着力を有することができる。

好ましい組成物の詳細な記載

本発明は、下記式：



〔式中、Nuは主に環状核であり、そしてR₁はC₂₋₆アルキレン又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいづれかからランダムに選択される〕を有するポリエステルポリエーテルコポリマー及びポリオール及び約2又はそれ以上のイソシアネート官能価を有する多官能価イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマーを含んで成る新規の湿分硬化ウレタンホットメルト接着剤組成物に関する。

熱可塑性樹脂

本発明の熱可塑性樹脂は、ハード及びソフトセグメントを有するセグメント化された熱可塑性樹脂である。この熱可塑性樹脂は、下記式：

メチルイソフタレート及びジメチルテレフタレートの混合物に由来する芳香族核である。

R₁の特徴は、セグメントがハード又はソフトセグメントであるかを決定する。ハードセグメントにおいては、R₁はC₂₋₆アルキレン基であり、そしてそれは、好ましくは、脂肪族、脂環式又は芳香族の短鎖ジオール(約250以下の分子量を有する)に由来する。好ましくは、それらのジオールは、2～15個の炭素原子を有するもの、たとえばエチレン、プロピレン、テトラメチレン、イソブチレン、ベンタメチレン、2,2-ジメタルトリメチレン、ヘキサメチレン及びデカメチレングリコール、ジヒドロキシクロヘキサン、シクロヘキサンジメタノール、レソルシノール、ヒドロキノン、1,5-ジヒドロキシナフタレン及び同様のものである。2～6個の炭素原子の脂肪族ジオールが特に好ましい。適切なビスフェノールは、ビス(p-ヒドロキシフェニル)、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン及び2,2-ビス(ヨーヒドロキシフェニル)プロパンを包含する。ジオールの同等のエステル形成誘導体もまた有用である。これらのジオール誘導体は、ハードセグメントを形成する前、ジオールを現場形成するために使用され得る。

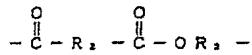
ソフトセグメントは、R₁が非晶質の長鎖ポリエーテルサブユニットである場合に形成される。このサブユニットは、約350～約6,000、好ましくは約350～約3,000及び最っとも好ましくは約1,000～約3,000の分子量、約55℃以下の融点及び2.5:1以上の炭素：酸素比を有する。代表的なポリエーテルは、ポリ(アルキレンオキシド)グリコール(ここでアルキレンはC₂₋₆である)、たとえばポリ(1,2-及び1,3-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポ

特表平5-505846 (5)

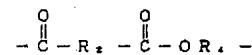
リ(ベンタメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール及びポリ(1, 2-ブチレンオキシド)グリコール；エチレンオキシド及び1, 2-ブロビレンオキシドのランダム又はブロックコポリマー(グリコールにおける炭素：酸素のモル比が2.5:1以上であるような割合で使用される)及びホルムアルデヒドとグリコールとの反応により調製されるポリーホルマール、たとえばベンタメチレングリコール、又はグリコールの混合物、たとえばテトラメチレン及びベンタメチレングリコールの混合物を包含する。

再び、ポリオールの誘導体が、熱可塑性樹脂の形成の前、ポリエーテルサブユニットを現場形成するために使用され得る。

好ましくは、ポリエーテルサブユニットは、アルキレン基に2～6個の炭素原子を有するポリオキシアルキレンポリオールを含んで成る。最っとも好ましくは、ポリオキシアルキレンポリオールは、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG)を含んで成る。本明細書に使用される場合、“ポリオール”とは、ジオール及びトリオールの両者を包含する。1つの種類のポリエステルポリエーテル熱可塑性樹脂は、合計の熱可塑性樹脂成分に亘りて、下記(A)約1～9.9重量%及び(B)約1～9.9重量%を含んで成る組成物を含んで成り、ここで前記(A)は、複数の反復短鎖エステル単位及びエステル結合を通して連結される長鎖エステル単位から実質的に成る熱可塑性セグメント化コポリエステルエラストマーであり、前記短鎖エステル単位は、前記コポリエステルの約1.5～7.5重量%の量であり、そして下記式：



を有し、そして前記長鎖エステル単位は、前記コポリエステルの約2.5～8.5重量%の量であり、そして下記式：



を有し、ここで前記式中、R₂は約3.50以下の分子量を有する芳香族ジカルボン酸からカルボキシル基の除去の後に残る二価の芳香族基であり、R₁は約2.50以下の分子量を有する有機ジオールからカルボキシル基の除去の後に残る二価の基であり、そしてR₁は約3.50～6.00の平均分子量を有する長鎖のグリコール又はポリアルキレングリコールから末端のヒドロキシル基の除去の後に残る二価の基であり、さらに前記コポリエステルは、約1.50以下のメルトイソデックス及び少なくとも1.25℃の融点を有し、そして前記(B)は、セグメント化されたコポリエステルを相溶性混合物を形成し、150℃で熱安定性であり、そして200℃で約10.00センチボアズ以下の溶融粘度を有する低分子量熱可塑性樹脂である。これらの組成物は、アメリカ特許第3,832,314号；第3,932,326号；及び第3,959,062号(H.0.など。)に開示されており、そしてこれらは引用により本明細書に組込まれる。R₂がテレフタル酸、又はテレフタル酸及びイソフタル酸の混合物に由来し、R₁が有機ジオール、たとえばブタンジオールに由来し、そしてR₁が長鎖グリコール、たとえばポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG)に由来する上記式の組成物が特に好ましい。

さらに、組成物の接着特徴に悪影響を及ぼさないであろう他の熱可塑性成分が、接着剤組成物中に導入され得る。これらの熱可塑性成分の代表的な例は、相溶性ビニルポリマー、たとえばビニルアセテート-エチレンコポリマー、エチレン-ビニルアセテート及びビ

ニルアルコールコポリマー；及びエチレンアクリル酸化合物、たとえばエチレンアクリレートコポリマー、エチレンメタクリレート、エチレンブチルアクリレート及びエチレンヒドロキシエチルアクリレートを包含する。好ましくは、熱可塑性成分は、ビニルポリマー、ビニルアセテート-エチレンコポリマー、又はそれらの混合物を含んで成る。より好ましくは、任の熱可塑性成分は、高いビニルアセテート含有率のビニルアセテート-エチレンコポリマーを含んで成る。最っとも好ましくは、このビニルアセテート-エチレンコポリマーは、ビニルアセテート約4.0～約6.0%を含んで成る。

プレポリマー

本発明のポリイソシアネートプレポリマーは、ポリオール及び約2又はそれ以上のイソシアネート官能基を有する多官能基イソシアネートの反応生成物を含んで成る。本発明のポリオールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール又はそれらの混合物のいずれかであり得る。好ましくは、ポリオールは、ポリエーテルポリオール、又はポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールの混合物である。ポリエーテルポリオールは好ましくは、アルキレンがC₂～であるポリオキシアルキレンポリオールである。代表的なポリオキシアルキレンポリオールは、アルキレンがC₂～であるポリ(アルキレンオキシド)グリコール、たとえばポリ(1, 2-及び1, 3-ブロビレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ベンタメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘプタメチレンオキシド)グリコール、ポリ(オクタメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ノナメチレンオキシド)グリコール及びポリ(1, 2-ブチレンオキシド)グリコール；エチレンオキシ

ド及び1, 2-ブロビレンオキシドのランダム又はブロックコポリマー(グリコールの炭素：酸素のモル比が2.5以上であるような割合で使用される)及びホルムアルデヒドとグリコール、たとえばベンタメチレングリコール、又はグリコールの混合物、たとえばテトラメチレン及びベンタメチレングリコールの混合物との反応により調製されたポリーホルマールを包含する。さらに、ポリオキシアルキレンポリオールのジカルボキシメチル酸は、当業者に知られているように、長鎖のポリオールを現場形成するために使用され得る。

しかしながら、本発明のプレポリマーに使用するための好ましいポリオキシアルキレンポリオールは、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG)である。最っとも好ましくは、プレポリマーのポリオールは、接着剤のポリエーテルポリエステル熱可塑性エラストマーに使用されるポリオールと同じである。

ポリオールの混合物がプレポリマーに使用される場合、ポリオールは、接着剤に使用されるポリエーテルポリエステル熱可塑性樹脂との部分的相溶性を有すべきである。本発明のプレポリマーに使用するためのポリエステルポリオールは、種々のポリオールと芳香族又は脂肪族ジカルボン酸及びラクトンのポリマー(たとえばポリカプロラクトン)との反応生成物であるポリオールを包含する。使用され得る芳香族の代表的な例は、テレフタル酸、イソフタル酸及び無水フタル酸を包含する。脂肪族酸の代表的な例は、セバシン酸、アジピン酸及びグルタミン酸を包含する。ポリオールの代表的な例は、エチレングリコール、ブタンジオール、ネオベンチルグリコール、ヘキサンジオール、プロビレングリコール、ジプロビレングリコール、ジエチレングリコール及びシクロヘキサンジメタノールを包含する。

本発明に使用されるイソシアネートは一般的に、約2又はそれ以

特表平5-505846 (6)

上の官能基を有する多官能価環状イソシアネートである。好ましくは、その官能価は約2である。イソシアネートは芳香族又は脂肪族炭化水素である。芳香族イソシアネートの代表的な例は、ジフェニルメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネートを包含する。脂肪族ジイソシアネートの代表的な例は、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化されたMDI、ナフタレンジイソシアネート、ドデカシイソシアネート、ダイマーイソシアネート及びすべてのポリマー、トリマーイソシアネートを包含する。好ましくは、イソシアネートは、ジフェニルメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソフェロロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート又はそれらの混合物を含んで成る。最っとも好ましくは、イソシアネートは、ジフェニルメチレンジイソシアネートを含んで成る。

イソシアネートプレポリマーは、0.5%以下の遊離イソシアネートモノマーにストリップされ得る。未反応イソシアネートモノマーをストリップするのに有用な1つの装置は、ワイヤーフィルムエバボレーターである。ストリップされたイソシアネートプレポリマーの使用は、接着剤の取扱いに改良された安全性をもたらす。

性質の成分

接着性を改良するために及び接着剤に感圧性質を付与するために、接着付与剤が接着剤組成物に導入され得る。この接着付与剤は、ロジンエステル、芳香族樹脂又はそれらの混合物であり得る。本発明において有用なロジンエステルの代表的な例は、グリセロールロジンエステル、ベンタエリトリールロジンエステル及び上記の水素化されたバージョンを包含する。芳香族樹脂の代表的な例は、ア

ルファメチルスチレン樹脂、ステレンモノマー、ポリスチレン、クモロン、インデン及びビニルトルエンを包含する。好ましくは、接着付与剤は、芳香族樹脂であり、そしてより好ましくは、ステレン樹脂である。最っとも好ましくは、接着付与剤はアルファメチルスチレン樹脂である。

充填剤は、接着剤組成物中に、粒状物質、繊維又は粉末の形で導入され得る。これらの充填剤は、接着剤組成物における他の成分を妨害しないであろういづれかの充填剤材料であり得る。充填剤のタイプは、炭酸カルシウム、セラミック、ガラス、シリカ、石英、マイカ、処理されたクレー、二酸化チタン、窒化ケイ素、グラファイト、カーボンブラック、アスペスト、金属、バリウム、スルフェート、タルカ、又はそれらの混合物を包含する。好ましい充填剤は、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、カーボンブラック又はそれらの混合物を包含する。

可塑剤がまた、本発明の接着剤組成物中に導入され得る。可塑剤は、他の成分の効率を妨害せず、そして加工性を促進し、そして接着剤組成物の韌性及び柔軟性を高めるいづれかの組成物であり得る。代表的な可塑剤は、液体芳香族エスチル可塑剤、たとえばジオクタルフタラートエスチルを包含し；固体可塑剤はジクロヘキシルフタラート、シクロヘキサンジイクノールジベンゾエートを包含し；そしてMonsantoから入手できるSANTICIZERの商標の可塑剤を包含する。

上記性質の成分の他に、種々の他の化合物が、接着剤組成物に添加され得る。これらの化合物は、触媒、染料、インヒビター、酸化防止剤、UV吸収剤、ワックス、接着促進剤（たとえばシラン）及び他の従来の添加剤を包含する。

成分の選択

接着剤組成物に使用するための成分の選択は、種々の用途へのその使用に依存する。いくつかの可能性が存在し、そしてそれらは、接着剤組成物における成分の可能な組合せを制限するものではない。まず第1に、ブレポリマーのポリオール及びポリエーテルポリエスチル熱可塑性樹脂部分のポリオールは、少なくとも部分的に相溶性であるべきである。これは、卓越した品質を有する均質の接着剤組成物をもたらす。好ましくは、2種の成分に使用されるポリオールは、同等のポリオールであり、そして最っとも好ましくは、それらは同じポリオールである。

接着剤組成物の残留接着性の改良は、組成物に選択された接着付与剤を導入することによって得られる。実際、本発明の接着剤は、種々の接着付与剤が使用される場合、卓越した感圧属性を示すことができる。しかしながら、選択された接着付与剤は、ポリエーテルポリエスチル熱可塑性樹脂及びブレポリマー成分と少なくとも部分的に相溶性であるべきである。

調製

反応体の割合

組成物の熱可塑性樹脂部分は、2つの部分に分けられる：ポリエスチルポリエーテル熱可塑性樹脂及び相溶性ビニルポリマー。熱可塑性樹脂は、接着剤組成物中に約5～約80重量%の量で存在する。好ましくは、それは約5～約50重量%及び最っとも好ましくは、約5～約35重量%である。

任意の相溶性ビニルポリマーは約0～約30重量%の量で存在する。好ましくは、それは約5～約25重量%及び最っとも好ましくは、約5～約20重量%で使用される。

イソシアネートプレポリマーは、接着剤組成物の約2.0～約9.5重量%で存在する。好ましくは、それは約2.0～約5.0重量%、及び最っとも好ましくは約2.5～約4.5重量%で存在する。

接着付与剤は、約0～約6.0重量%、好ましくは約1.5～約5.0重量%及び最っとも好ましくは約2.5～約4.5重量%で存在する。

シランは、ある用途のために組成物に導入され得る。それは約0～約2.重量%、及び好ましくは約0.5～約1重量%で存在する。さらに、充填剤は、約0～約5.0重量%で存在し、可塑剤は約0～約1.0重量%で存在し、そして触媒は約0～約1.0重量%で存在する。

本発明の接着剤組成物の多くの調製方法が存在する。それらの多くは当業者に明らかであろう。1つのそのような方法は、ブレポリマーが、接着剤組成物の調製とは別々に又は同時に調製され得る方法である。

使用方法

接着剤又はシーラントとして使用するためには、固体組成物をドラム又はバケツに配置し、そして平らなタイプの分散装置を用いて、接着剤を送り出す。接着剤は、約9.5～約17.5℃で支持体上に押出される。接着剤の過分硬化の前、第2支持体を接着剤と接触せしめる。接着剤は、外部の機械的支持体が、接着剤の過分硬化の間に必要とされないように十分な生強度を示す。本発明の接着剤による使用のために適切な支持体は、ガラス、金属、ポリカーボネート、アクリル酸樹脂、ABS、PVC、ビニル、木材、等を包含する。

本発明の反応性ホットメルトウレタン接着剤組成物は、種々の構造を用いて結合ラインにおいて硬化され得る。硬化反応は、利用できる活性水素原子を有する化合物とポリウレタンプレポリマーのNCO基との間で生じる。遊離活性水素を有する種々の反応性化

物、たとえば水、塩化水素、ポリオール、アンモニア、及び他の活性化合物が当業者において知られている。そのような硬化反応は、活性化合物の大気、たとえば温氣中での存在に依存して行なわれ得、又は活性化合物が結合ラインで接着剤に添加され得る。

従来の接着剤に対する本発明の接着剤の新規特徴の1つは、その高い透湿度(MVTR)及びCO₂透過速度である。その接着剤は、より厚いピーズ、フィルム又は結合ラインに適用され、フォームの形成を伴わないでより厚い接着剤マスをもたらす。

例

次の特定の例は、本発明を例示するものである。

例 I

ポリイソシアネートプレポリマーを、次の方法により調製した。反応器を、約2900の分子量を有する溶融されたポリテトラメチレンエーテルグリコール約78部により充填し、そしてそれを、約75~80°Cで約30分間、真空中で混合した。真空中、溶融されたポリオール以上に窒素雰囲気を確立することによって破壊した。約22部のジフェニルメチレンジイソシアネートフレークを、約75°Cで正の窒素圧力下で反応器に添加した。得られた反応を、プレポリマー生成物が約5%以下のNCOになるまで、進行せしめた。次に、プレポリマーを取り出し、そして窒素ブランケット下できれいな乾燥したカンに貯蔵した。

例 II

123°Cの差動走査熱量融点及び5の190°Cでのメルトイインデックス(ASTM D1238)を有するポリエステルポリエーテル熱可塑性樹脂15部を、小さなジャーに添加し、そして177°Cに2時間にわたって加熱した。例Iのポリイソシアネートプレポリマー約15部を、前記溶融物に添加し、そしてそれを177°Cでブレンドした。その溶融組成物は、100,000cps以上の粘度を有し、そして冷却に基づいて、それは著しい生強度及びエラストマーペン性を有した。3日後、接着剤は、引張強さ及び引張強さの実質的な上昇を有した。

前記材料の一部を、非粘着性表面上に注ぎ、そして約120/1000インチの厚さであるフィルムに延ばした。その材料を一晩冷却し、そして次に、25°C及び50%の相対湿度で5日間硬化した。ASTMタイプ5のダイを用いて、フィルムをドッグボーン(dogbone)形に切断した。10インチ/分で流れるその得られる引張強さは2400psiであり、そして最大伸び率は850%であった。硬化されたフィルムはひじょうに弾性であり、そして高い反発力を有した。

例 III

増粘付与剤及びビニルアセテートエチレンコポリマーを導入する配合物を、次の方法に従って調製した。97~103°Cの環球式軟化点を有する芳香族アルファメチルスチレン増粘付樹脂80g及び80°Cのピカーソフト化点(ASTM D1525)及び159°Cの融点(ASTM D3418)を有するポリエステルポリエーテル熱可塑性樹脂80gのプレミックスを、375°Fで溶融するまで混合した。追加の芳香族アルファメチルスチレン増粘付樹脂240g及び3.5のメルトイインデックス及び5.1重量%のビニルアセ

テートを有するエチレン-ビニルアセテートコポリマー80gを、ミキサーに添加し、そして得られた溶融物に対して真空を約30分間確立した。例I(但し、未反応MDIは、ワイプフィルムエバボレーターにおいて0.5%以下に減じられる)のポリイソシアネートプレポリマー320gを添加し、溶融物中に混合し、そして再び、その混合物に対して真空を約30分間確立した。その混合物を、容器中に注ぎ、そして冷却した。接着剤の性質は、下記第I表に示される。

第I表
本発明の接着剤の試験結果

物性	温度(°F)	平均値
7日目の引張強さ	RT	2000psi
7日目の伸び率	RT	2600%
14日目の引張強さ	RT	3600psi
14日目の伸び率	RT	2400%
21日目の引張強さ	RT	3500psi
21日目の伸び率	RT	2300%
28日目の引張強さ	RT	4400psi
28日目の伸び率	RT	2400%
14日目の200gのPANTS	N/A	313°F
14日目の500gのSAFTS	N/A	350°F
粘度	300	1000000cP
粘度	310	580000cP
粘度	320	315000cP
粘度	330	140000cP
粘度	340	100000cP
粘度	350	82500cP
粘度	360	70000cP

比較例A

97~103°Cの環球式軟化点を有する芳香族アルファメチルスチレン増粘付樹脂約47.5部及び3.5のメルトイインデックス及び5.1重量%のビニルアセテートを有するエチレン-ビニルアセテートコポリマー約10部を、ミキサーに約190°Cで添加し、そして真空中で約30分間、混合した。例Iのポリイソシアネートプレポリマー約42.5部をミキサーに添加し、そしてその組成物を真空中

で約30分間、混合した。次にその組成物を容器中に注ぎ、そして冷却した。上記組成物から延伸された接着剤及びフィルムの性質を下記第II表に示す。

第II表

当業界における接着剤の試験結果

物 性	温 度 (° F)	平均値
7日目の引張強さ	R T	2 2 0 0 psi
7日目の伸び率	R T	2 3 0 0 %
14日目の引張強さ	R T	3 1 0 0 psi
14日目の伸び率	R T	2 1 0 0 %
21日目の引張強さ	R T	3 5 0 0 psi
21日目の伸び率	R T	1 8 0 0 %
28日目の引張強さ	R T	3 9 0 0 psi
28日目の伸び率	R T	1 5 0 0 %
14日目の200gのPARTS	N/A	3 2 1 ° F
14日目の500gのSAFTS	N/A	3 2 5 ° F
粘 度	3 0 0	4 1 0 0 cP
粘 度	3 1 0	3 4 1 3 cP
粘 度	3 2 0	2 7 7 5 cP
粘 度	3 3 0	2 3 1 3 cP
粘 度	3 4 0	2 0 0 0 cP
粘 度	3 5 0	1 7 7 5 cP
粘 度	3 6 0	1 6 0 0 cP

初期取扱強度は、結合形成の後、時間の関数 (25°C/50%相対湿度) としてカエデブロック剪断強さ (0.015インチ/分で) を試験することによって評価された。例IIIの接着剤を、比較例Aの接着剤と比較した。第III表に示される結果は、例IIIの接着剤が改良

フェニルメチレンジイソシアネートのフレークを添加した。混合を再び始め、そしてその混合物を180°Cまで加熱した。混合物が均質になった後、それを冷却し、そして窒素雰囲気下で石英カン中に注いだ。その材料は、外観上いく分、墨っており、そして注ぐに容易であった。

例 V

97~103°Cの環球式軟化点を有する芳香族アルファメチルスチレン増粘付樹脂280g、18のメルトイインデックス及び51重量%のビニルアセテートを有するエチレン-ビニルアセテートコポリマー80g及び80°Cのビカーフローティング (ASTM D 1525) 及び159°Cの融点 (ASTM D 3418) を有するポリエステル熱可塑性樹脂120gを、約195°Cで混合し、そして約30分間排気した。例Iで製造されたプレポリマー320g (但し、未反応MDIはワイヤーフィルムエバボレーターにおいて0.5%以下に減じられた) を添加し、30分間混合し、そしてその材料をさらに30分間、排気し、そして次に金属容器中に注いだ。50%R. H. 及び室温での2週間の硬化後のSAFTは、175°C以上であった。50%R. H. 及び室温での2週間の硬化後のPAFTは約160°Cであった。引張強さは3300psiであり、そして伸び率は230%であった (50%R. H. 及び室温での2週間の硬化の後)。

例 VI

97~103°Cの環球式軟化点を有する芳香族アルファメチルスチレン増粘付樹脂35部、及び80°Cのビカーフローティング (ASTM D 1525) 及び159°Cの融点 (ASTM D 3418) を有するポリエステル熱可塑性樹脂25部を、約195°Cで混合した。例Iで製造されたプレポリマー40部 (但し、未反応

された取扱強度及び硬化速度を有することを示す。

第III表
カエデブロック剪断強さ

時 間	例 III		比較例 A
	6 psi	3 psi	
15分			
1時間	6 psi	1 psi	
4時間	9 psi	1 psi	
1日	41 psi	2 psi	
4日	550 psi	2 psi	
7日	480 psi	550 psi	

例 IV

ヘキサンジオール255.9gを、使用の前、50°Cでオーブン中において加熱した。イソフタル酸288.0g、ヘキサンジオール255.9g及び酸化防止剤2.75gを、反応器フラスコに添加した。次に、反応器を100°C以上に加熱し、この時点で、水和酸化モノブチル酸3.3gを添加した。温度を240°Cに上げ、そして2時間維持し、この間、混合物は透明になった。酸価が2以下に落ちるまで、約1時間、真空を前記混合物に対して確立した。次に、その混合物を平らな表面上に注ぎ、そして冷却し、そして結晶化し、IPA-HDポリオールを形成した。上記で調製されたIPA-HDポリオール68.1g、約95°Cで予備溶融された、約2900の分子量を有するポリテトラメチレンエーテルグリコール175.8g及び80°Cのビカーフローティング (ASTM D 1525) 及び159°Cの融点 (ASTM D 3418) を有するポリエステル熱可塑性樹脂145.5gをフラスコに添加し、そして180°Cに加熱した。真空も、その混合物に対して確立し、そして熱を下げた。混合物が約170°Cに達した後すぐに、混合を停止し、そして純粋なジ

MDIはワイヤーフィルムエバボレーターにおいて0.5%以下に減じられた) を添加し、混合し、そして次に金属容器中に注いだ。50%R. H. 及び室温での2週間の硬化後のSAFTは、145°C以上であった。50%R. H. 及び室温での2週間の硬化後のPAFTは約160°Cであった。

上記例及びデータは、本発明の組成物が、ホットメルト及び硬化接着性質を有する反応性ホットメルトウレタン接着剤にブレンドされ得ることを示す。その接着剤は、卓越した耐熱性を有する硬化結合を有するようにブレンドされ得る。さらに、硬化された接着剤は、約2,000~4,400psiの範囲の極限引張強さ及び約850~2,600%の範囲の極限破断点伸びを有する。そのようなデータは、ブレンドされた成分が、ホットメルト接着剤及び達成された硬化性ウレタン接着剤性質の両特性を提供するように助け合うことを示す。さらに、接着剤は、卓越した耐熱性を有するようにブレンドされ得る。

上記データは、次の方法を用いてさらに研究された。

200g剝離試験 (PAFT)

500g剪断試験 (SAFT)

目的:

クラフト紙を積層し、1インチ×1インチの結合面積を形成する。重りを、剝離及び剪断試験で結合し、そしてサンプルをオーブンに置く。オーブンを一定割合で温度が上昇するようにプログラムした。結合離層での温度を記録する。

装置:

1. 25°C~150°Cに25°C/時で上昇できるようにプログラムできるオーブン。

2. 40 ポンドの基本重量クラフト紙。
3. 200 及び 500 g の重り。
4. オープン温度をモニターするための装置。
5. オープン中においてサンプルを支持するための装置。
6. 剥離紙
7. 2 本のガラス棒、それぞれ 0.5 インチの直径及び 8 インチの長さ。1 つのガラス棒は、個々の端で 10 ミルのシムを有すべきである。

サンプル調製：

1. クラフト紙を 2 枚のシートに切断、それぞれ 6 インチ × 12 インチ。
2. 剥離紙を 2 片に切断、それぞれ 2 インチ × 12 インチ。
3. クラフト紙の 1 片を熱接着体、たとえば錠剤の裏、ヘビーチップポート、等にテープで付ける。
4. 2 片の剥離紙を、クラフトの中央に縦に、正確に 1 インチ離れてテープで付ける。
5. 剥離紙の上部に 2 つ目のクラフト紙片を積層し、その結果、剥離紙は、クラフト紙の初めの片を完全に被覆する。2 つ目のクラフト紙片の一端のみを前記接着材料にテープで付ける。
6. 2 つ目のクラフト紙片を後方に折りたたみ、そしてテープ "ヒンジ" 上にシムされたガラス棒を置く。
7. できるだけテープ "ヒンジ" に近づけてクラフト紙の 2 つ目のシートの下にシムされていないガラス棒を置く。（クラフト紙の 2 つ目の片は現在、2 つのガラス棒間に存在する。シムされた棒は、外観上、上部に存在する。シムされていない棒は、それは後方に折りたたまれているので、クラフト紙の 2 つ目の片により一部かくされている。）

引張り／伸び試験目的：

この試験方法は、引張特徴が一定の歪速度で決定され得る方法を記載する。

装置：

1. インストロン引張りテスター又は同等のテスター。
2. テフロン引落しシート。
3. ASTM D-412 タイプ C ダイ。
4. マイクロメーター。

サンプル調製：

1. 20 ~ 30 ミルの接着剤フィルムの調製。フィルムはボイドを含むべきでない。
2. 50% RH, 25 °C で室内においてフィルムを硬化せしめる。
3. ASTM D-412 タイプの 5 ダイによりフィルムから少なくとも 5 つのサンプルの切断。
4. 中央のゲージセクションでの個々のサンプルのフィルムの厚さの測定及び記録。適切に切断される場合、サンプルは、0.25 インチのゲージセクション幅を有すべきである。
5. 25 °C で、50% の相対湿度で少なくとも 18 時間、サンプルのコンディショニング。

試験方法：

1. 2° ギャップに引張テスターを設定し、そしてサンプルを結合する。
2. 応力対歪を記録しながら、サンプルが破壊するまで、10°/分の一定の歪速度で伸びる。
3. 残るサンプルにより段階 1 及び 2 をくり返す。

8. 剥離紙間のクラフト紙の初めの片上にその通常の適用温度（たとえば 350 °F）でホットメルトの流れを往ぐ。
9. クラフト紙の底のシートを温して両ガラス棒をすばやく押す。（シムされたガラス棒はフィルム中にホットメルト誘導し、そして第 2 の棒は、結合を形成するために、第 1 のクラフト紙上に第 2 片のクラフト紙を引き寄せせる。）
10. 縦に 4 インチ及び縦に 6 インチにその "サンドイッチ" をトリムする。
11. その "サンドイッチ" を 6 片に切断し、個々の片は 1 × 4 インチである。
12. 25 °C で、50% RH で、室内において、結合を十分に硬化せしめる。

方法：

1. オープン中に 1 つの "端" から 5 個のサンプルを吊り下げる。
2. 個々の 3 個のサンプルの端に 200 g の重りを剥離接着で結合する。
3. 個々の 3 個のサンプルの端に 500 g の重りを剪断接着で結合する。
4. 25 °C でオーブを開始し、そして 25 °C / 時で連続的に温度を上げる。
5. サンプルを観察し、そしてサンプルが離層し、そして重りが落下する温度を記録する。

報告：

3 個の剥離及び 3 個の剪断サンプルが破損する平均温度を報告する。

計 算：

1. 引張応力 - サンプルの断面積によりその力を割り算することによって引張応力を計算する。

2. 異伸び率 - 初期サンプルギャップにより問題の点でのサンプル長さ又は引張テスター - ギャップを割り算し、そして 100% をかけ算することによってその伸び率を計算する。

報 告：

1. 少なくとも 5 種のサンプルの平均としての破断点伸び。

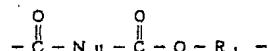
2. 少なくとも 5 種のサンプルの平均としての応力の最高点での極限引張強さ及び伸び率。

3. 少なくとも 5 種のサンプルの平均としての降伏点での引張強さ及び伸び率。

上記の明細書、例、データ及び論議は、本発明の詳細な開示を提供する。しかしながら、本発明の種々の態様は、本発明の範囲内で変更できる。

要 約 書

熱可塑性ホットメルト接着剤及び反応性接着剤の特性を組合すホットメルト接着剤組成物は、下記式：



〔式中、N_uは主に環状核であり、そしてR₁はC₂₋₁₂アルキレン又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいづれかからランダムに選択される〕を有するポリエステルポリエーテル熱可塑性エラストマーとポリイソシアネートプレポリマーとをブレンドすることによって調製され得る。得られる組成物は柔軟であり、そして接着剤又はシーラントとして使用され得る。

特表平5-505846 (10)

補正書の翻訳文提出書

(特許法第184条の8)

平成4年9月16日

特許庁長官 麻 生 康 勝

1 特許出願の表示

PCT/US91/02216

2 発明の名称 (新規性)

熱安定性ホットメルト混分一硬化ポリウレタン接着剤組成物

3 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国、デラウェア 19890
ウィルミントン、スイート 780、ノース
マーケットストリート 1100

名 称 エイチ. ピー. ヒュラー ライセンシング アンド
ファイナンシング インコーポレイティド

4 代 理 人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号静光虎ノ門ビル
105 電話 (3504)0721

氏 名 弁理士 (6579) 青 木 順
(外3名) 守 順
井 田 伸
伊 丹 伸
寺 田 伸

5 補正書の提出年月日

1992年2月19日

6 添付書類の目録

補正書の翻訳文



特許庁
1992年4月9日
補正書の翻訳文
I 通

明 細 書

熱安定性ホットメルト混分一硬化ポリウレタン接着剤組成物

発明の分野

本発明は、ウレタンプレポリマー及びセグメント化された熱可塑性エラストマーを含んで成る押出可能な混分一硬化ホットメルトウレタン接着剤に関する。

関連文献

ホットメルト接着剤及び混分一硬化ウレタン接着剤は、良く知られている一般的な接着剤の種類である。ホットメルト接着剤は一般的に、もう1つの加工物を固定することが所望される加工物上に高溫で接着剤組成物を押出すことによって便利に適用され得る熱可塑性材料を含んで成る。接着剤結合は、その組成物が冷たくなるにつれて粘着性を高める。ホットメルト接着剤は一般的に生強度、すなわち結合の完全な固化の前の開始強度を有し、そしてそれらは、接着剤の固化又は硬化工程の間、排气されるべき溶媒を取り扱うのに容易であり、そしてそれを含まない追加の利点を有する。しかしながら、ホットメルト接着剤は、結合ラインを形成するのに冷却した後、熱可塑性組成物は感温性であり、換言すれば、結合マスが、加工物の温度及び接着剤層が上昇するにつれて結合強度を失う欠点を有する。さらに、ホットメルト接着剤は、炭化水素溶媒及びいくつかの有機組成物の存在下で物理的に不安定になる傾向がある。

もう1つのタイプのホットメルト接着剤は、イソシアネートプレポリマー、熱可塑性ポリウレタン又はポリエステル、及びケトン樹脂、アセトフェノン縮合樹脂の水素化生成物及びそれらの混合物か

ら成る群から選択された合成樹脂の組合せを教授するアメリカ特許第4,585,919号 (Reichleなど) に開示される。

アメリカ特許第4,775,719号 (Marchevkaなど) は、55重量%又はそれ以下のエチレン含有率を有するエチレン-ビニルモノマー、ポリイソシアネートプレポリマー及び芳香族粘着付与樹脂を含んで成る、Uchigakiよりも低い粘度を有する、熱的に安定したホットメルト混分一硬化ポリウレタン接着剤を開示する。アメリカ特許第4,808,255号 (Marchevkaなど) は、熱可塑性ポリマー、相溶性硬化ウレタンポリアルキレンポリオールプレポリマー及び粘着付与剤を含んで成る、熱的に安定した混分一硬化ウレタンホットメルト接着剤を開示し、そしてアメリカ特許第4,820,368号 (Marchevkaなど) は、熱可塑性ポリマー、相溶性硬化ウレタンポリエステルポリオールプレポリマー及び粘着付与剤を含んで成る。熱的に安定した混分一硬化ウレタンホットメルト接着剤を開示する。これらの接着剤は、硬化に基づいて、堅い結合を形成する。

EP-A-248658号は、結晶性ポリエーテルジオール及びジイソシアネートの反応生成物を含んで成るポリウレタンホットメルト接着剤組成物を開示する。この引例の実施においては、十分なポリエステルジオールが、残留するイソシアネート基を実質的に有さないポリウレタン組成物を形成するために、存在する。

アメリカ特許第3,686,146号は、ホットメルト接着剤として使用され得る熱可塑性ポリウレタンを開示する。これらの組成物は、-NCOプレポリマー及び過剰の-OH末端ポリエステルの反応生成物に起因する。過剰の-OH官能基により、その反応生成物は、遊離イソシアネート基の有意な量を有することができず、そして従って混分硬化しない。

発明の要約

本発明は、初期に高い生強度のホットメルト結合を形成するためには押出され得、そして接着剤結合に温分一硬化することができる、熱安定性の改良されたウレタンホットメルト接着剤組成物に関する。

これらの化合物は、触媒、染料、インヒビター、硬化防止剤、UV吸収剤、ワックス、接着促進剤（たとえばシラン基材の接着促進剤、たとえばN-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン）及び他の従来の添加剤を包含する。

成分の選択

接着剤組成物に使用するための成分の選択においては、プレポリマーのポリオール及びポリエーテルポリエステル熱可塑性樹脂部分のポリオールが少なくとも部分的に相溶性であるべきである。これは卓越した品質を有する均質の接着剤組成物をもたらす。好ましくは、2種の成分に使用されるポリオールは、同等のポリオールであり、そして最も好ましくは、それらは同じポリオールである。

接着剤組成物の残留粘着性の改良は、組成物に選択された粘着付与剤を導入することによって得られる。実験、本発明の接着剤は、種々の粘着付与剤が使用される場合、卓越した感圧属性を示すことができる。しかしながら、選択された粘着付与剤は、ポリエーテルポリエステル熱可塑性樹脂及びプレポリマー成分と少なくとも部分的に相溶性であるべきである。

構成反応体の割合

組成物の熱可塑性樹脂部分は、2つの部分に分けられる：ポリエーテルポリエステル熱可塑性樹脂及び相溶性ビニルポリマー。熱可

塑性樹脂は、接着剤組成物中に約5～約80重量%の量で存在する。好ましくは、それは約5～約65重量%、より好ましくは約5～約60重量%、最も好ましくは、約5～約35重量%、及び最も好ましくは約5～約15重量%である。

任意の相溶性ビニルポリマーは約0～約30重量%の量で存在する。好ましくは、それは約5～約30重量%及び最も好ましくは約5～約15重量%で使用される。

イソシアネートプレポリマーは、接着剤組成物の約20～約95重量%で存在する。好ましくは、それは約25～約85重量%、より好ましくは約30～約50重量%、及び最も好ましくは約25～約45重量%で存在する。

粘着付与剤は、約0～約60重量%、好ましくは約10～約60重量%、より好ましくは約15～約50重量%、及び最も好ましくは約30～約60重量%で存在する。

シランは、ある用途のために組成物に導入され得る。それは約0～約2重量%、及び好ましくは約0.5～約2重量%、及び最も好ましくは約0.5～約1重量%で存在する。さらに、充填剤は、約0～約50重量%で存在し、可塑剤は約0～約10重量%で存在し、そして触媒は約0～約1.0重量%で存在する。

本発明の接着剤組成物の多くの調製方法が存在する。それらの多くは当業者に明らかであろう。

従来の接着剤に対する本発明の接着剤の新規特徴の1つは、その高い透湿度（M V T R）及びCO₂透過速度である。その接着剤は、より厚いピーズ、フィルム又は結合ラインに適用され、フォームの形成を伴わないのでより厚い接着剤マスをもたらす。

例

次の特定の例は、本発明を例示するものである。

例 I

ポリイソシアネートプレポリマーを、次の方法により調製した。反応器を、約2900の分子量を有する溶融されたポリテトラメチレンエーテルグリコール約7.8部により充填し、そしてそれを、約7.5～8.0℃で約30分間、真空中で混合した。真空中、溶融されたポリオール以上に窒素雰囲気を確立することによって破壊した。約2.2部のジフェニルメチレンジイソシアネートフレークを、約7.5℃で正の窒素圧力下で反応器に添加した。得られた反応を、プレポリマー生成物が約5.6%以下のNCOになるまで、進行せしめた。次に、プレポリマーを取り出し、そして窒素ブランケット下できれいな乾燥したカンに貯蔵した。

例 II

123℃の差動走査熱量融点及び6の180℃でのメルトイインデックス（ASTM D 1238）を有するポリエーテルポリエーテル熱可塑性樹脂（duPontからのDyvax®）1.5部を、小さなジャーに添加し、そして177℃に2時間にわたって加熱した。例Iのポリイソシアネートプレポリマー約1.5部を、前記溶融物に添加し、そしてそれを177℃でブレンドした。その溶融組成物は、100,000cps以上の粘度を有し、そして冷却に轟づいて、それは著しい生強度及びエラストマ一性質を有した。3日後、接着剤は、引張強さ及び引張強さの実質的な上昇を有した。

前記材料の一部を、非粘着性表面上に注ぎ、そして約120/1000インチの厚さであるフィルムに延ばした。その材料を一晩冷却し、そして次に、25℃で及び50%の相対湿度で5日間硬化した。ASTMタイプ5のダイを用いて、フィルムをドッグボーン

（dog bone）形に切断した。10インチ/分で走るその得られる引張強さは2400psiであり、そして最大伸び率は850%であった。硬化されたフィルムはひじょうに弾性であり、そして高い反発力を有した。

例 III

増粘付与剤及びビニルアセテートエチレンコポリマーを導入する配合物を、次の方法に従って調製した。97～103℃の環球式軟化点を有する芳香族アルファメチルスチレン増粘付樹脂8.0g及び8.0℃のビカーハク化点（ASTM D 1525）及び159℃の融点（ASTM D 3418）を有するポリエーテル熱可塑性樹脂（duPontからのHYTREL® HTX-8122）8.0gのプレミックスを、375°Fで溶融するまで混合した。

上記で調製されたIPA-HDポリオール6.81g、約95℃で予備溶融された、約2900の分子量を有するポリテトラメチレンエーテルグリコール17.58g及び8.0℃のビカーハク化点（ASTM D 1525）及び159℃の融点（ASTM D 3418）を有するポリエーテル熱可塑性樹脂（duPontからのHYTREL® HTX-8122）14.55gをプラスコに添加し、そして180℃に加熱した。真空も、その混合物に対して確立し、そして熱を下げた。混合物が約170℃に達した後すぐに、混合を停止し、そして純粋なジフェニルメチレンジイソシアネートのフレークを添加した。混合を再び始め、そしてその混合物を180℃まで加熱した。混合物が均質になった後、それを冷却し、そして窒素雰囲気下で石英カン中に注いだ。その材料は、外観上いく分、轟っており、そして注ぐのに容易であった。

例 V

97～103℃の環球式軟化点を有する芳香族アルファメチルスチレン増粘付樹脂280g、18のメルトイインデックス及び51重量%のビニルアセテートを有するエチレン-ビニルアセテートコポリマー80g及び80℃のビカ-軟化点(ASTM D 1525)及び159℃の融点(ASTM D 3418)を有するポリエステルポリエーテル熱可塑性樹脂(dupontからのHYTRREL HTX-8122)120gを、約195℃で混合し、そして約30分間排気した。例Iで製造されたプレポリマー320g(但し、未反応MDIはワイドフィルムエバボレーターにおいて0.5%以下に減じられた)を添加し、30分間混合し、そしてその材料をさらに30分間、排気し、そして次に金属容器中に注いだ。50%R、H、及び室温での2週間の硬化の後のSAFTは、175℃以上であった。50%R、H、及び室温での2週間の硬化の後のPAFTは約160℃であった。引張強さは3300psiであり、そして伸び率は230%であった(50%R、H、及び室温での2週間の硬化の後)。

例 VI

97～103℃の環球式軟化点を有する芳香族アルファメチルスチレン増粘付樹脂35部、及び80℃のビカ-軟化点(ASTM D 1525)及び159℃の融点(ASTM D 3418)を有するポリエステルポリエーテル熱可塑性樹脂(dupontからのHYTRREL HTX-8122)25部を、約195℃で混合した。例Iで製造されたプレポリマー40部(但し、未反応MDIはワイドフィルムエバボレーターにおいて0.5%以下に減じられた)を添加し、混合し、そして次に金属容器中に注いだ。50%R、H、及び室温での2週間の硬化の後のSAFTは、145℃以上であつ

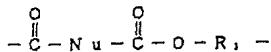
た。50%R、H、及び室温での2週間の硬化の後のPAFTは約160℃であった。

上記例及びデータは、本発明の組成物が、ホットメルト及び硬化接着性質を有する反応性ホットメルトウレタン接着剤にブレンドされ得ることを示す。その接着剤は、卓越した耐熱性を有する硬化結合を有するようにブレンドされ得る。さらに、硬化された接着剤は、約2,000～4,400psiの範囲の極限引張強さ及び約850～2,600%の範囲の極限破断点伸びを有する。そのようなデータは、ブレンドされた成分が、ホットメルト接着剤及び達成された硬化性ウレタン接着剤性質の両特性を提供するように助け合うことを示す。

請求の範囲

1. 始めに高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着剤結合に湿分硬化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物であつて：

(a) 下記式：



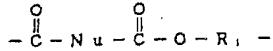
〔式中、個々の単位のために、Nuは主に環状核であり、そしてR₁はC₂₋₆アルキレンサブユニット又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいづれかからランダムに選択される〕で表わされる反復単位を有するポリマーを含んで成る、ポリエステルセグメント及び非晶性長鎖のポリエーテルセグメントの両者を有するポリエステルポリエーテルコポリマー約5～60重量%；及び

(b)(i) ポリオール；及び

(ii) 約2又はそれ以上のイソシアネート官能価を有する多官能価イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー約20～95重量%を含んで成る組成物。

2. 始めに高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着剤結合に湿分硬化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物であつて：

(a) 下記式：



〔式中、個々の単位のために、Nuは主に環状核であり、そしてR₁はC₂₋₆アルキレンサブユニット又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいづれかからランダムに選択される〕で表わされる反復単位を有するポリマーを含んで成る、ポリエステルセグメント及び非晶性長鎖のポリエーテルセグメントの両者を有するポリエステルポリエーテルコポリマー約5～60重量%；

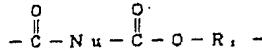
(b)(i) ポリオール；及び

(ii) 約2又はそれ以上のイソシアネート官能価を有する多官能価イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー約25～85重量%；及び

(c) 粘着付与剤約10～60重量%を含んで成る組成物。

3. 始めに高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着剤結合に湿分硬化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物であつて：

(a) 下記式：



〔式中、個々の単位のために、Nuは主に環状核であり、そしてR₁はC₂₋₆アルキレンサブユニット又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいづれかからランダムに選択される〕で表わされる反復単位を有するポリマーを含んで成る、ポリエステルセグメント及び非晶性長鎖のポリエーテルセグメントの両者を有するポリエステルポリエーテルコポリマー約5～60重量%；及び

(b)(i) ポリオール；及び

特表平5-505846 (13)

(ii) 約2又はそれ以上のイソシアネート官能基を有する多官能基イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー約25~80重量%；
 (c) 相溶性ビニルポリマー約5~30重量%；及び
 (d) 粘着付与剤約10~60重量%を含んで成る組成物。
 4. Nuが環状二酸に由来する請求の範囲第1~3のいづれか1項記載の組成物。
 5. 前記環状二酸が芳香族二酸である請求の範囲第4項記載の組成物。
 6. 前記芳香族二酸がテレフタル酸又はイソフタル酸又はその混合物を含んで成る請求の範囲第5項記載の組成物。
 7. 前記長鎖のサブユニットがポリエーテルグリコール成分を含んで成る請求の範囲第1~3のいづれか1項記載の組成物。
 8. 前記ポリエーテルグリコール成分がポリテトラメチレンエーテルグリコール成分を含んで成る請求の範囲第7項記載の組成物。
 9. 前記ポリオールが、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアルキレンポリオール又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第1~3のいづれか1項記載の組成物。
 10. 前記ポリオールがポリエーテルポリオールを含んで成る請求の範囲第9項記載の組成物。
 11. 前記ポリエーテルグリコールがポリテトラメチレンエーテルグリコールを含んで成る請求の範囲第10項記載の組成物。
 12. 前記イソシアネートが、ジフェニルメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第1~3のいづれか1項記載の組成物。

含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいづれかからランダムに選択される)で表わされる反復単位を有するポリマーを含んで成る、ポリエステルセグメント及び非晶性長鎖のポリエーテルセグメントの両者を有するポリエステルポリエーテルコポリマー約5~15重量%；
 (b) (i) ポリテトラメチレンエーテルグリコール及び
 (ii) ジフェニルメチレンジイソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー約30~50重量%；
 (c) 約40~60重量%のビニルアセテートを含んで成るエチレン-ビニルアセテートコポリマー約5~15重量%；及び
 (d) アルファメチルスチレン粘着付与剤樹脂約30~50重量%を含んで成る組成物。

13. 前記イソシアネートがジフェニルメチレンジイソシアネートを含んで成る請求の範囲第12項記載の組成物。

14. シラン基材の接着促進剤化合物約0.5~2重量%をさらに含んで成る請求の範囲第1~3のいづれか1項記載の組成物。

15. 前記シラン基材の接着促進剤化合物がユーメチルアミノプロピルトリメトキシシランを含んで成る請求の範囲第14項記載の組成物。

16. 前記粘着付与剤がロジンエステル、芳香族樹脂又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第2~3のいづれか1項記載の組成物。

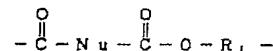
17. 前記粘着付与剤が芳香族樹脂を含んで成る請求の範囲第16項記載の組成物。

18. 前記芳香族樹脂がアルファメチルスチレン、スチレンモノマー、クモロン、インデンビニルトルエン又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第17項記載の組成物。

19. 前記相溶性ビニルポリマーが、高ビニルアセテート含有率のエチレンビニルアセテートコポリマー、エチレンアクリル酸樹脂又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第3項記載の組成物。

20. 前記エチレンビニルアセテートコポリマーがビニルアセテート約40~60重量%を含んで成る請求の範囲第19項記載の組成物。

21. (a) 下記式：



(式中、 Nu の単位のために、 Nu はイソフタル酸及びテレフタル酸の混合物に由来し、そして R_1 はC。アルキレン又はポリテトラメチレンエーテルグリコールに由来するポリオキシアルキレン基を

国際調査報告		PCT/US 91/02216
International Application No.		
I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If prior classification system is used, indicate)		
Assigned to International Patent Classification (IPC) or to the best present Classification and ICD Int.Cl. 5 C08G18/10 ; C08G18/42 ; C08G18/76 ; C08J175/04		
II. FIELDS SEARCHED		
A) International Classification Search Classification System International Classification System Int.Cl. 5 C08G ; C09J		
B) Classification Searched other than International Classification to the Extent that such Document are included in its Fields Searched		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*		
Category*	Character of Document, if any, with indication, where appropriate, of the part(s) referred to	Reference to Class No.†
X	DE, A, 2014170 (TEIJIN) 15 October 1970 see page 4, line 18 - page 7, line 23; claim 1; example 1	1-11, 14-24, 30-40
A	EP, A, 0248658 (SCOTT BADER) 09 December 1987 see page 2, line 24 - page 5, line 12; claims 1-13	1
A	EP, A, 0125009 (BOSTIK) 14 November 1984 see page 6, line 22 - page 8, line 20; claims 1, 3, 6	1
A	US, A, 4206299 (YAMAZAKI ET AL) 03 June 1980 see column 2, line 53 - column 4, line 29; claims 1-5	1, 12, 13
* Special categories of cited documents : "A" document containing the general rules of the art which is not considered to be of particular relevance; "B" other documents not containing as such the claimed invention; "C" documents which contain the claimed invention but which are not patentable because they do not contain a sufficient disclosure of the essential features of the claimed invention; "D" document containing the claimed invention but which does not form the basis for patentability as it does not contain a sufficient disclosure of the essential features of the claimed invention; "E" document containing the claimed invention but which does not form the basis for patentability as it does not contain a sufficient disclosure of the essential features of the claimed invention; "F" document containing the claimed invention but which does not form the basis for patentability as it does not contain a sufficient disclosure of the essential features of the claimed invention;		
† For documents published after the International filing date or priority date and in conflict with the application but not containing the principles of novelty underlying the invention		
‡ Document of particular relevance; the claimed invention may be anticipated by it or it may be used in combination with it		
§ Document containing the claimed invention but which does not form the basis for patentability as it does not contain a sufficient disclosure of the essential features of the claimed invention;		
** Document containing the claimed invention but which does not form the basis for patentability as it does not contain a sufficient disclosure of the essential features of the claimed invention;		
†† Document containing the claimed invention but which does not form the basis for patentability as it does not contain a sufficient disclosure of the essential features of the claimed invention;		
†‡ Document containing the claimed invention but which does not form the basis for patentability as it does not contain a sufficient disclosure of the essential features of the claimed invention;		
IV. CERTIFICATION		
Date of the first examination of the International Search	Date of filing of this International Search Report	
24 JUNE 1991	12.07.91	
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE	Signature of Asst. Examiner Officer BOURGONJE A. F. <i>[Signature]</i>	

Form PCT/ISA/91/001 (1989) (1991) (1992)

国際調査報告

PCT/US 91/02216

US 9102216
SA 46571

This document lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned International search report.
The inventors are as far as known from the European Patent Office (EPO) files.
The European Patent Office is not in a position to give for these inventors which are merely given for the purpose of information. 24/06/91

Category	List of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passage	Reference to Date of	International Application No. PCT/US 91/02216			
			Document Cited	Document D	Document E	Document F
A	Adhesive Age November 1987, Atlanta, GA, US pages 32 - 35; Huber et al.; "Shaping Reactive Hot Melts Using LHM Copolymers" see the whole document	1				
A	EP-A-0289945 (H.B. FULLER) 09 November 1988 see the whole document & US-A-4820368 (cited in the application)	1-50				
A	EP-A-0293602 (H.B. FULLER) 07 December 1988 see the whole document & US-A-4820368 (cited in the application)	1-50				

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE-A-2014170	15-10-70	CA-A- 954249 FR-A, B 2039139 GB-A- 1287691 US-A- 3686146	02-09-74 15-01-71 06-09-72 22-08-72	
EP-A-0248658	09-12-87	None		
EP-A-0125009	14-11-84	GB-A- 2137638 AU-B- 568540 AU-A- 2639984 AU-B- 569504 AU-A- 2640444 AU-B- 1225492 EP-A, B 0255005	10-10-84 07-01-88 11-10-84 04-02-88 11-10-84 12-09-87 14-11-84	
			JP-A- 59197201 JP-A- 59197482	08-11-84 09-11-84
US-A-4206299	03-06-80	None		
EP-A-0289945	09-11-88	US-A- 4808255 JP-A- 1054087	28-02-89 01-03-89	
EP-A-0293602	07-12-88	US-A- 4820368 JP-A- 1054089	11-04-89 01-03-89	

For more details about this inventors, see Official Journal of the European Patent Office, No. 13/81

Form PCT/ISA/13 section 16(1)(a) (January 1992)

第1頁の続き

②発明者 ジンメル, ジヨン エム。

アメリカ合衆国, ミネソタ 55113, セント ポール, センテンニ
アル ドライブ 1796

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成10年(1998)8月18日

【公表番号】特表平5-505846

【公表日】平成5年(1993)8月26日

【年通号数】

【出願番号】特願平3-507633

【国際特許分類第6版】

C08G 18/42 NEG

C09J 175/06 JFB

【F I】

C08G 18/42 NEG

C09J 175/06 JFB

手続用紙

平成10年2月3日

特許庁長官 岩井義典

1. 事件の表示
平成3年特許第507633号2. 補正をする者
事件との関係 特許出願人名称 エイチ・ピー・ヒューラ ライセンシング アンド
ファイナンシング インコーポレイティド3. 代理人
住所 〒105 東京都港区赤坂三丁目5番1号 赤坂門37席ビル
青和特許法律事務所 電話 03-5470 1500

氏名 沈祖士(751)石田 祐

4. 補正対象項目名

請求の範囲

5. 補正対象項目名

請求の範囲

6. 補正の内容

請求の範囲を別紙の通り補正します。

7. 送付書類の目録

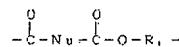
請求の範囲

1頁

請求の範囲

1. 初期に高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着結合に混分硬化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物であって：

(a) 下記式：

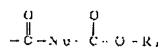
〔式中、各単位において、N_uは主に環状胺であり、そしてR₁はC₂-C₆アルキレンサブユニット又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいずれかからランダムに選択される〕の繰り返し單位を有するポリマーを含んで成る非晶性長鎖ポリエーテルセグメントおよびポリエチルセグメントの両方を有するポリエチルポリエーテルコポリマー5～80重量%；及び

(b)(i) ポリオール；及び

(b)(ii) 2又はそれ以上のイソシアネート官能基を有する多官能性イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートアレポリマー20～80重量%を含んで成る組成物。

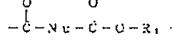
2. 初期に高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着結合に混分硬化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物であって：

(a) 下記式：

〔式中、各単位において、N_uは主に環状胺であり、そしてR₁はC₂-C₆アルキレンサブユニット又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいずれかからランダムに選択される〕の繰り返し单体を有するポリマーを含んで成る非晶性長鎖ポリエーテルセグメントおよびポリエチルセグメントの両方を有するポリエチルポリエーテルコポリマー5～80重量%；

(b)(i) ポリオール；及び
 (ii) 2又はそれ以上のイソシアネート官能基を有する多官能团イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー25～85重量%；及び
 (c) 結晶性1～60重量%を含んで成る組成物。
 4. 初期に高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着結合に温分離することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤成物であつて：

(a) 下記式：



【式中】各半位において、N(R)は主に脂肪族であり、そしてR'はC₁～6アルキレンサブユニット又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非脂肪族長鎖のポリオーテルサブユニットのいづれかからランダムに選択される】の繰り返し単位を有するポリマーを含んで成る非脂肪族ポリニーテルセグメントおよびポリビステルセグメントの両方を有するポリエスカルボニーテルコポリマー5～60重量%；及び

(b)(i) ポリオール；及び
 (ii) 2又はそれ以上のイソシアネート官能基を有する多官能团イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー20～85重量%；

(c) 相溶性ビニルポリマー5～30重量%；及び

(d) 結晶性ケイ素10～80重量%を含んで成る組成物。
 4. N(R)がテレフタル酸、イソフタル酸およびその混合物からなる群より選ばれた芳香族環状二酸に由来する請求項1～3のいづれか1項記載の組成物。
 5. 長鎖のサブユニットがポリエーテルグリコール部分を含み、既記ポリエーテルグリコール部分がポリオキシメチレンアーテルグリニールである、請求項1～3のいづれか1項記載の組成物。

6. 前記ポリオールが、ポリエーテルポリオール、ポリヒステルポリオール、

ポリアルキレンポリオールまたはその混合物を含む、請求項1～3のいづれか1項記載の組成物。

Family list

9 application(s) for: WO9115530 (A1)

1 HOT MELT MOISTURE-CURE POLYURETHANE ADHESIVE

Inventor: ANDERSON GREGORY J [US]; Applicant: FULLER H B LICENSING FINANC
ZIMMEL JOHN M [US] [US]
EC: C08G18/10; C08G18/10; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/40; C08G18/42; (+12)
Publication info: AT115973 (T) — 1995-01-15

2 Hot Melt Moisture-Cure Polyurethane Adhesive

Inventor: ANDERSON GREGORY J [US]; Applicant: FULLER H B LICENSING FINANC
ZIMMEL JOHN M [US] [US]
EC: C08G18/10; C08G18/10; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/40; C08G18/42; (+11)
Publication info: CA2077336 (A1) — 1991-10-01
CA2077336 (C) — 1997-08-19

3 HOT MELT MOISTURE-CURE POLYURETHANE ADHESIVE

Inventor: ANDERSON GREGORY [US]; Applicant: FULLER H B LICENSING FINANC
ZIMMEL JOHN [US] [US]
EC: C08G18/10; C08G18/10; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/40; C08G18/42; (+12)
Publication info: DE69106134 (T2) — 1995-05-11

4 HOT MELT MOISTURE-CURE POLYURETHANE ADHESIVE.

Inventor: ANDERSON GREGORY J [US]; Applicant: FULLER H B LICENSING FINANC
ZIMMEL JOHN M [US] [US]
EC: C08G18/10; C08G18/10; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/40; C08G18/42; (+12)
Publication info: EP0544672 (A1) — 1993-06-09
EP0544672 (B1) — 1994-12-21

5 HOT MELT MOISTURE-CURE POLYURETHANE ADHESIVE

Inventor: Applicant:
EC: C08G18/10; C08G18/10; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/40; C08G18/42; (+10)
Publication info: JP3022924 (B2) — 2000-03-21

6 HOT MELT MOISTURE-CURE POLYURETHANE ADHESIVE

Inventor: Applicant:
EC: C08G18/10; C08G18/10; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/40; C08G18/42; (+10)
Publication info: JP5505846 (T) — 1993-08-26

7 Thermally stable hot melt moisture-cure polyurethane adhesive composition

Inventor: ANDERSON GREGORY J [US]; Applicant: H B FULLER FULLER LICENSING &
ZIMMEL JOHN M [US] [US]
EC: C08G18/10; C08G18/10; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/40; C08G18/42; (+6)
Publication info: US5441808 (A) — 1995-08-15

8 Thermally stable hot melt moisture-cure polyurethane adhesive composition

Inventor: ANDERSON GREGORY J [US]; Applicant: FULLER H B LICENSING FINANC
ZIMMEL JOHN M [US] [US]
EC: IPC: (IPC1-7): C08K20/00
Publication info: US5939499 (A) — 1999-08-17

9 HOT MELT MOISTURE-CURE POLYURETHANE ADHESIVE

Inventor: ANDERSON GREGORY J [US]; Applicant: FULLER H B LICENSING FINANC
ZIMMEL JOHN M [US] [US]
EC: C08G18/10; C08G18/10; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/40; C08G18/42; (+12)
Publication info: WO9115530 (A1) — 1991-10-17

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

